

0/521689  
Rec'd PCT/PTO 18 JAN 2005  
PCT/JP03/08900

#2

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

11.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 7月18日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-210221  
[ST. 10/C]: [JP2002-210221]

出 願 人  
Applicant(s): 東洋合成工業株式会社

REC'D 29 AUG 2003

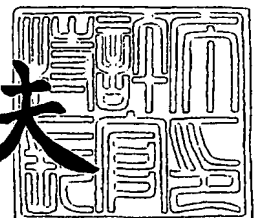
WIPO

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 T012002010

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 61/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印旛郡印旛村若萩 4 - 2 - 1 東洋合成工業株式会社 感光材研究所内

【氏名】 小原 智

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印旛郡印旛村若萩 4 - 2 - 1 東洋合成工業株式会社 感光材研究所内

【氏名】 多田 健太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000222691

【氏名又は名称】 東洋合成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101236

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗原 浩之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042309

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710957

【プルーフの要否】 要

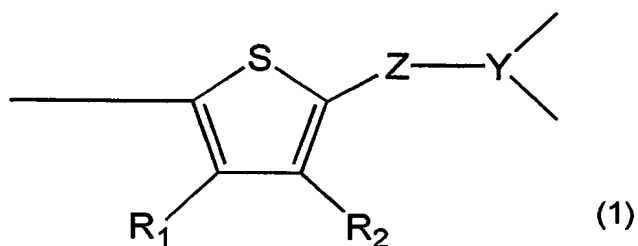
【書類名】 明細書

【発明の名称】 デンドリック高分子の製造方法

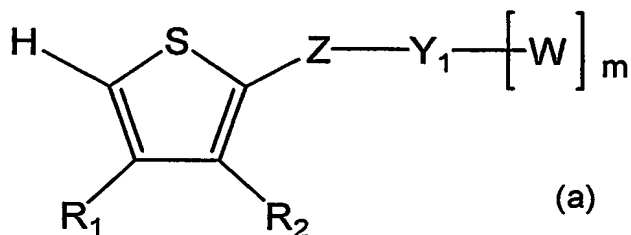
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 チエニレン構造を含む線状部と置換基を有してもよい 3 価の有機基である分岐部 Y とからなる下記一般式 (1) の繰り返し構造単位を有するデンドリック高分子を製造するデンドリック高分子の製造方法であって、末端部分を構成するチエニレン構造を有する下記化合物 (a) のチオフェン環の  $\alpha$  位水素を活性基  $V_1$  に変換して下記化合物 (b) とする反応工程 1 と、線状部及び分岐部 Y を有すると共に分岐部 Y に 2 つの活性基  $V_2$  を有する下記化合物 (c) と前記化合物 (b) とを反応させて下記化合物 (d) を得る反応工程 2 と、この生成物のチオフェン環の  $\alpha$  位水素を活性基  $V_1$  に変換すると共にこれに下記化合物 (c) を反応させて次世代のデンドロンを得る反応工程 3 と、この反応工程 3 を必要に応じて繰り返してデンドリック高分子とする工程とを具備することを特徴とするデンドリック高分子の製造方法。

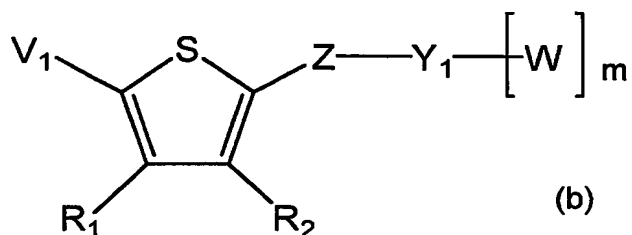
【化 1】



【化 2】

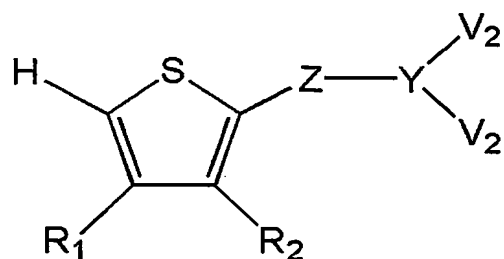


【化3】



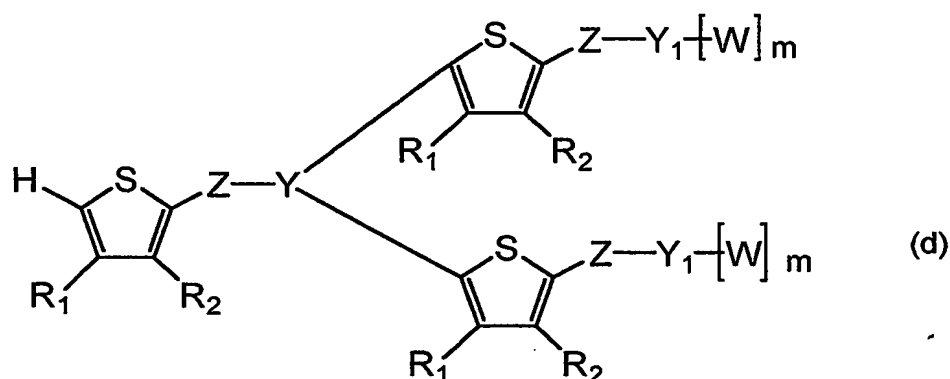
(b)

【化4】



(c)

【化5】



(d)

(式中  $Z$  は、置換基を有してもよい活性基を含まない 2 価の有機基又は単結合であり、 $R_1$ 、 $R_2$  は、水素、アルキル基及びアルコキシ基から選択される。また、 $Y$  は、置換基を有してもよい 3 価の有機基であり、 $Y_1$  は、 $Y$  と同一又は  $Y$  と同一骨格を有する有機基である。 $W$  は、置換基を有してもよい活性基を含まない 1 価の有機基であり、存在しなくてもよく、 $m$  は 0 又は 1 以上の整数である。)

【請求項 2】 請求項 1 において、前記活性基  $V_1$  及び  $V_2$  は、互いに suzuki クロスカップリング反応又は Grignard 反応する活性基から選択され、各反応工程毎に独立して選択されることを特徴とする dendritic 高分子の製造方法。

【請求項 3】 請求項 2 において、各反応工程の何れかの工程で、前記活性

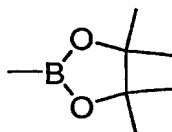
基  $V_1$  が下記グループ 1 から選択され且つ  $V_2$  が下記グループ 2 から選択されることを特徴とするデンドリック高分子の製造方法。

【化 6】

グループ 1

—B(OH)<sub>2</sub>

—B(OR)<sub>2</sub>



R = メチル, エチル, イソプロピル, ブチル

【化 7】

グループ 2

Cl, Br, I, OSO<sub>2</sub> (C<sub>k</sub>F<sub>2k+1</sub>)

k = 1, 4

【請求項 4】 請求項 2 又は 3 において、各反応工程の何れかの工程で、前記活性基  $V_1$  が下記グループ 3 から選択され且つ  $V_2$  が下記グループ 4 から選択されることを特徴とするデンドリック高分子の製造方法。

【化 8】

グループ 3

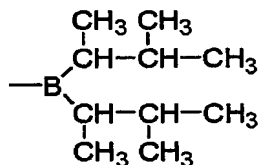
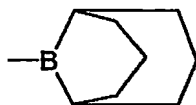
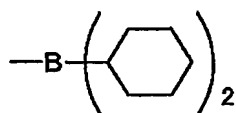
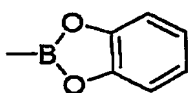
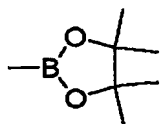
Cl, Br, I

## 【化9】

グループ 4



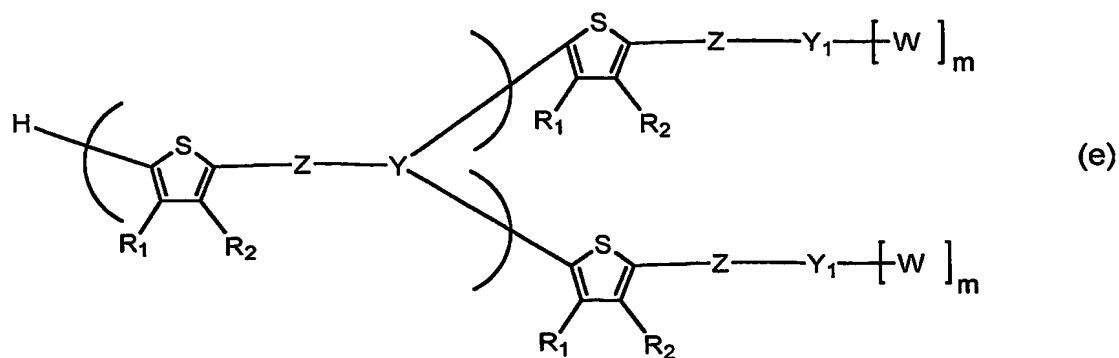
R=メチル, エチル, イソプロピル, ブチル



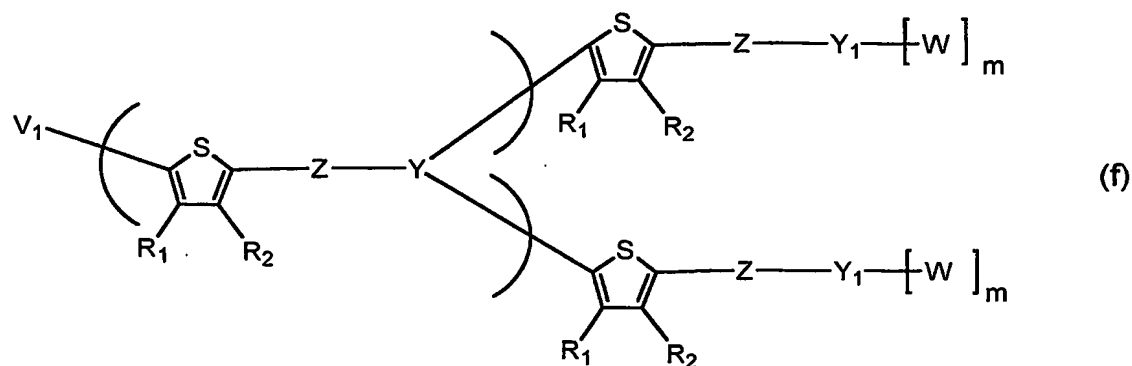
【請求項5】 請求項2～4の何れかにおいて、各反応工程の何れかの工程で、前記活性基 $V_1$ は $\text{MgCl}$ 、 $\text{MgBr}$ 、及び $\text{MgI}$ から選択され且つ $V_2$ はハロゲンから選択されることを特徴とするデンドリック高分子の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5の何れかにおいて、前記反応工程3により又は前記反応工程3を繰り返すことにより得た下記一般式(e)の化合物のチオフェン環の $\alpha$ 位水素を前記活性基 $V_1$ に変換して下記化合物(f)とし、この化合物(f)とコアとなる $Y_2$ を有する下記化合物(g)とを反応させて下記一般式(2)で表される化合物とする反応工程を具備することを特徴とするデンドリック高分子の製造方法。

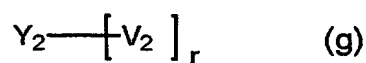
## 【化10】



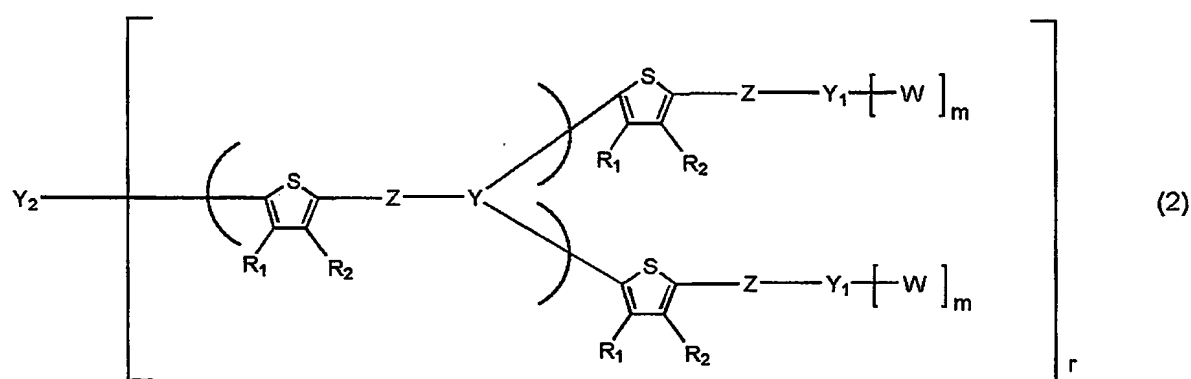
## 【化11】



## 【化12】



## 【化13】



(式中、 $Y_2$  は  $r$  価の有機基を表し、 $r$  は 1 以上の整数である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、化学分野、医薬分野、電子材料分野などにおいて、種々の高機能材料の創製に有用な高分子材料として期待される、チエニレン構造を有する新規な dendritic 高分子の製造方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

dendritic 高分子は、その高度に枝分かれした構造のため、従来の鎖状高分

子とは異なる物理的、化学的性質および機能が期待されている。デンドリック高分子は大きく分けてデンドリマーとハイパーブランチポリマーに分けることができる。デンドリマーは規則的に制御された分岐構造を有するもので、一般的には中心構造となる核（コア）または開始点から、放射状かつ規則的に枝分かれした構造を有し、その分子量はほぼ単一であることから、種々の分子量の混合物である従来の高分子とは大きく異なる。低粘度性、高溶解性、非晶性などの特徴的な性質を持っており、その応用が注目されている。また、外殻部となる末端基や中心部となる核に様々な機能基を導入することで、新規な機能を発現させるといった研究が盛んに行なわれている。一方、ハイパーブランチポリマーは構造の規則性がデンドリマーほど精密ではなく、分子量や分岐度の異なる化合物の混合物である。

#### 【0003】

デンドリック高分子の合成法には、開始点あるいは核から順次枝を伸ばしていく「Divergent法」、末端から分岐ユニットをつなぎ合せて最後に開始点あるいは核に結合させる「Convergent法」、さらにAB<sub>2</sub>型の多官能モノマーの自己縮合（ここでAとBは互いに反応する官能基を示す）などの方法が知られている。AB<sub>2</sub>型の多官能モノマーの自己縮合は、分子量分布を持ったハイパーブランチポリマーの合成に利用される。「Divergent法」および「Convergent法」は、主にほぼ単一の分子量を持つデンドリマーの合成に利用される。「Divergent法」では反応点が常に最外殻にあり世代が進行すればするほど反応点の数が増加するために、欠陥が残りやすく、またそれを防ぐために過剰の反応試薬を必要とするなどの欠点がある。一方、「Convergent法」は過剰の原料を必要とせず合成中間体の精製も比較的容易である利点を有し、欠陥がなく高純度のデンドリック高分子を効率的に合成するには非常に有効な手段となっている（J. M. J. Frechetら Chem. Rev. 101, 3819-3867(2001) 参照）。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記した「Convergent法」により合成されるデンドリマーの繰り返し構造は、主にポリアリールエーテル、ポリアリールアルキレン、ポリアリーレン、ポリア



ルキルエーテル、ポリアリールアルケン、ポリアミド、ポリカーボナートなどがある。より具体的にはポリベンジルエーテル、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニルアセチレン等が知られている。デンドリマーは中心構造となる核、外殻となる末端基、内部の骨格形成する繰り返し構造の組合せにより、多様な機能の発現が期待できる。従って、デンドリック高分子の繰り返し構造は、機能材料としての特徴に大きな影響を与えるため、より多くの構造およびその効率的な合成法が強く望まれている。

#### 【0005】

一方、チエニレン構造は、優れた電気的特性を有すること、熱や光に対して安定であることなどから、導電性 $\pi$ 共役系ポリマーまたはオリゴマーの基本構造として研究されている。デンドリック高分子の分野でも、その中心構造である核にオリゴチオフェン構造を、または外殻となる末端基にチエニル基が導入されたデンドリマーが報告されている (J. M. J. Frechetら J. Am. Chem. Soc., 120, 10990-10991(1998) および J. Org. Chem., 63, 5675-5679(1998) 参照)。

#### 【0006】

しかしながら、チエニレン構造を繰り返し構造単位に含むデンドリック高分子および合成法は知られていない。

#### 【0007】

本発明はこの様な事情に鑑み、効率的かつ高純度なチエニレン構造を含むデンドリック高分子の製造方法を提供することを課題とする。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、デンドリック高分子の合成反応において、チオフェン環の $\alpha$ 位水素を活性基に置換しその活性基を反応させて連結する反応工程を繰り返し利用することで、高効率かつ欠陥の少ない「Convergent法」によりチエニレン構造を有する新規なデンドリック高分子が合成できることを知見し、本発明を完成するに至った。このような構成をとることにより、2つ以上の反応性基と1つのマスクされた反応性基を有するビルディングブロックを用意し、デンドリック高分子の末端部分となる基をこのビルディングブロックに反応させた後マスクされた反

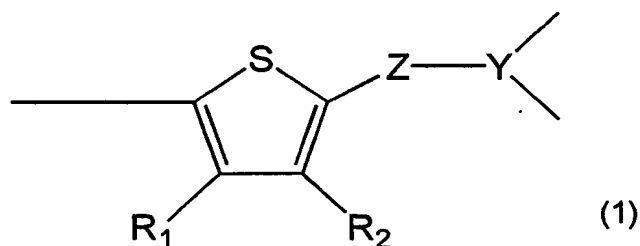
応性基を脱保護し更にビルディングブロックと反応させていた従来の「Convergent法」とは異なり、マスクの工程がなく、反応工程が単純であるという優れた製造方法である。

【0009】

かかる本発明の第1の態様は、チエニレン構造を含む線状部と置換基を有してもよい3価の有機基である分岐部Yとからなる下記一般式(1)の繰り返し構造単位を有するデンドリック高分子を製造するデンドリック高分子の製造方法であって、末端部分を構成するチエニレン構造を有する下記化合物(a)のチオフェン環の $\alpha$ 位水素を活性基 $V_1$ に変換して下記化合物(b)とする反応工程1と、線状部及び分岐部Yを有すると共に分岐部Yに2つの活性基 $V_2$ を有する下記化合物(c)と前記化合物(b)とを反応させて下記化合物(d)を得る反応工程2と、この生成物のチオフェン環の $\alpha$ 位水素を活性基 $V_1$ に変換すると共にこれに下記化合物(c)を反応させて次世代のデンドロンを得る反応工程3と、この反応工程3を必要に応じて繰り返してデンドリック高分子とする工程とを具備することを特徴とするデンドリック高分子の製造方法にある。

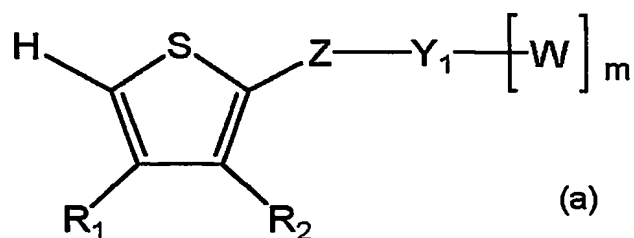
【0010】

【化14】



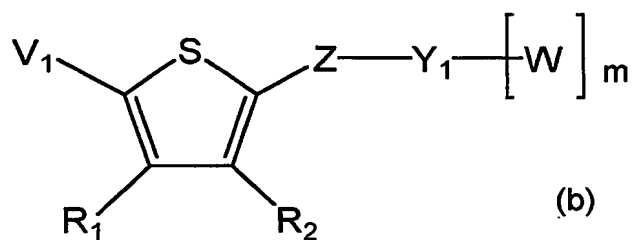
【0011】

【化15】



【0012】

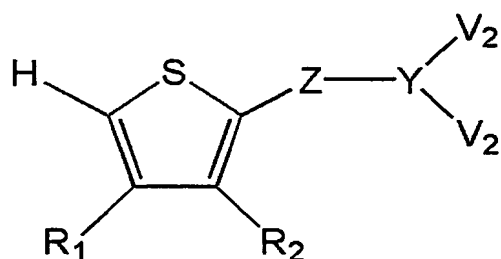
【化16】



(b)

【0013】

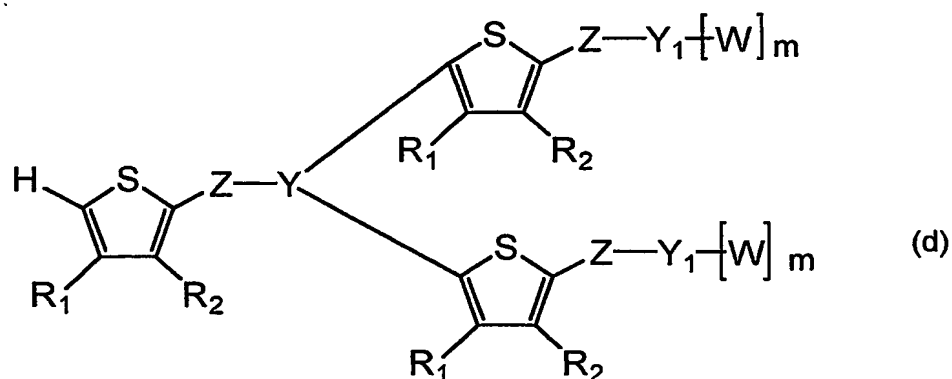
【化17】



(c)

【0014】

【化18】



(d)

【0015】

(式中  $Z$  は、置換基を有してもよい活性基を含まない 2 価の有機基又は単結合であり、 $R_1$ 、 $R_2$  は、水素、アルキル基及びアルコキシ基から選択される。また、 $Y$  は、置換基を有してもよい 3 価の有機基であり、 $Y_1$  は、 $Y$  と同一又は  $Y$  と同一骨格を有する有機基である。 $W$  は、置換基を有してもよい活性基を含まない 1 価の有機基であり、存在しなくてもよく、 $m$  は 0 又は 1 以上の整数である。)

## 【0016】

本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記活性基 $V_1$ 及び $V_2$ は、互いにsuzukiクロスカップリング反応又はGrignard反応する活性基から選択され、各反応工程毎に独立して選択されることを特徴とするデンドリック高分子の製造方法にある。

## 【0017】

本発明の第3の態様は、第2の態様において、各反応工程の何れかの工程で、前記活性基 $V_1$ が下記グループ1から選択され且つ $V_2$ が下記グループ2から選択されることを特徴とするデンドリック高分子の製造方法にある。

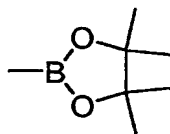
## 【0018】

## 【化19】

グループ1

—B(OH)<sub>2</sub>

—B(OR)<sub>2</sub>



R=メチル, エチル, イソプロピル, ブチル

## 【0019】

## 【化20】

グループ2

Cl, Br, I, OSO<sub>2</sub> (C<sub>k</sub>F<sub>2k+1</sub>)

k = 1, 4

## 【0020】

本発明の第4の態様は、第2又は3の態様において、各反応工程の何れかの工程で、前記活性基 $V_1$ が下記グループ3から選択され且つ $V_2$ が下記グループ4から選択されることを特徴とするデンドリック高分子の製造方法にある。

## 【0021】

## 【化 2 1】

グループ 3

Cl, Br, I

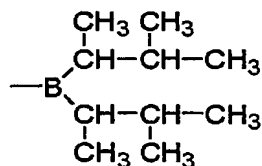
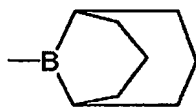
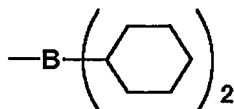
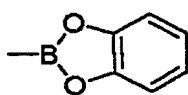
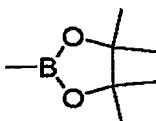
## 【0022】

## 【化 2 2】

グループ 4

 $\text{—B(OH)}_2$  $\text{—B(OR)}_2$ 

R = メチル, エチル, イソプロピル, ブチル



## 【0023】

本発明の第 5 の態様は、第 2 ～ 4 の何れかの態様において、各反応工程の何れかの工程で、前記活性基  $V_1$  は  $\text{MgCl}$ 、 $\text{MgBr}$ 、及び  $\text{MgI}$  から選択され且つ  $V_2$  はハロゲンから選択されることを特徴とする dendritic 高分子の製造方法にある。

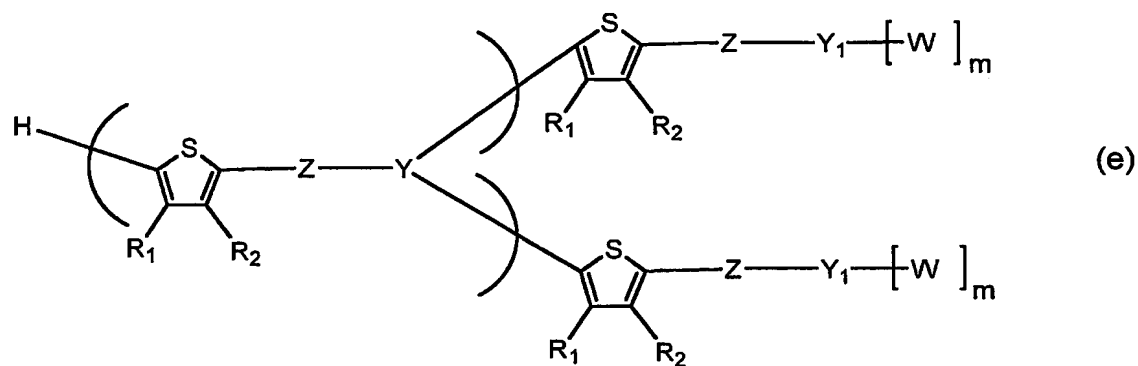
## 【0024】

本発明の第 6 の態様は、第 1 ～ 5 の何れかの態様において、前記反応工程 3 により又は前記反応工程 3 を繰り返すことにより得た下記一般式 (e) の化合物のチオフェン環の  $\alpha$  位水素を前記活性基  $V_1$  に変換して下記化合物 (f) とし、この化合物 (f) とコアとなる  $Y_2$  を有する下記化合物 (g) とを反応させて下記一般式 (2) で表される化合物とする反応工程を具備することを特徴とする den

ドリック高分子の製造方法にある。

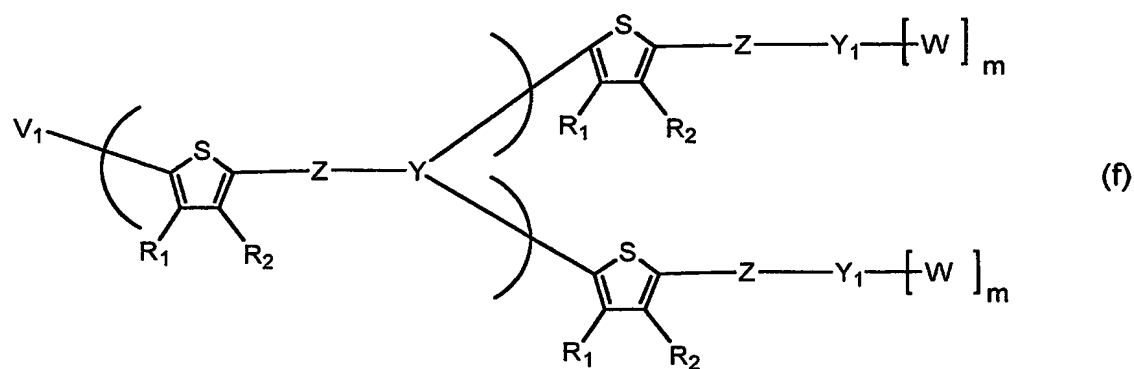
【0025】

【化23】



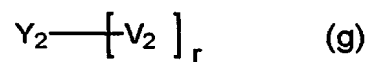
【0026】

【化24】



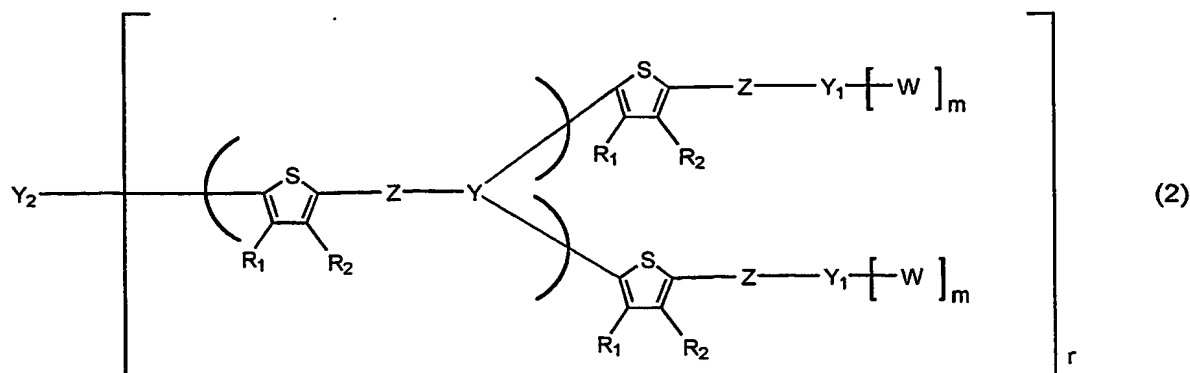
【0027】

【化25】



【0028】

## 【化 26】



## 【0029】

(式中、 $Y_2$  は  $r$  価の有機基を表し、 $r$  は 1 以上の整数である。)

## 【0030】

以下、本発明について詳細に説明する。

## 【0031】

本発明方法により製造される dendritic 高分子とは、一般的に定義される dendrimer 及びハイパーブランチポリマーを包含する概念であり、上述した一般式 (1) の繰り返し構造単位、すなわち dendritic 構造単位を少なくとも 2 段以上繰り返した構造を有するものを全て包含する。

## 【0032】

dendrimer 及びハイパーブランチポリマーは、一般的には下記式に示すように分類され、分岐が規則的であるものを dendrimer、分岐が規則的でないものをハイパーブランチポリマーといい、1つの開始点から樹木状に分岐した構造か、複数の開始点をコアとなる多官能高分子に結合して放射状に分岐した構造かは問わない。勿論、これとは異なる定義もあるが、何れにしても、本発明の dendritic 高分子は、分岐が規則的なもの、分岐が規則的でないものも包含し、また、それぞれについて樹木状分岐構造のもの、放射状分岐構造のものを包含する。

## 【0033】

また、一般的な定義では、完全に dendritic 構造単位が繰り返された場合を世代というが、基本的な構造が同一であるが類似する dendritic 構造単位を 2 段以上連結した構造も本発明の dendritic 高分子に含むものとする。

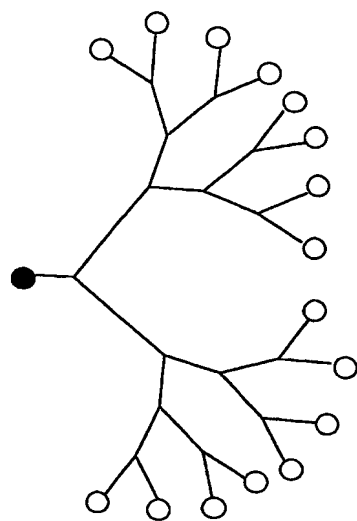
## 【0034】

なお、デンドリック高分子、デンドリマー、ハイパーブランチポリマーなどの概念は、柿本雅明，化学，50巻，608頁(1995)、高分子，Vol.47，P.804(1998)等に記載されており、これらを参照することができるが、これらに記載されたものに限定されるものではない。

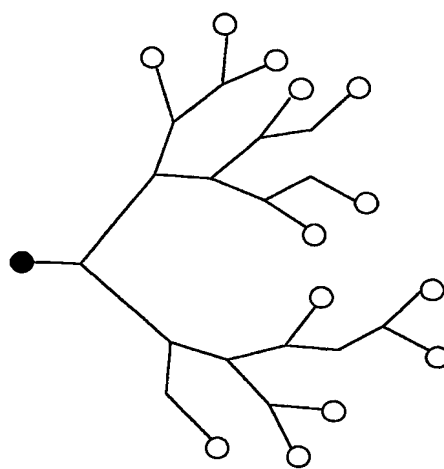
## 【0035】

## 【化27】

デンドリマー



ハイパーブランチポリマー

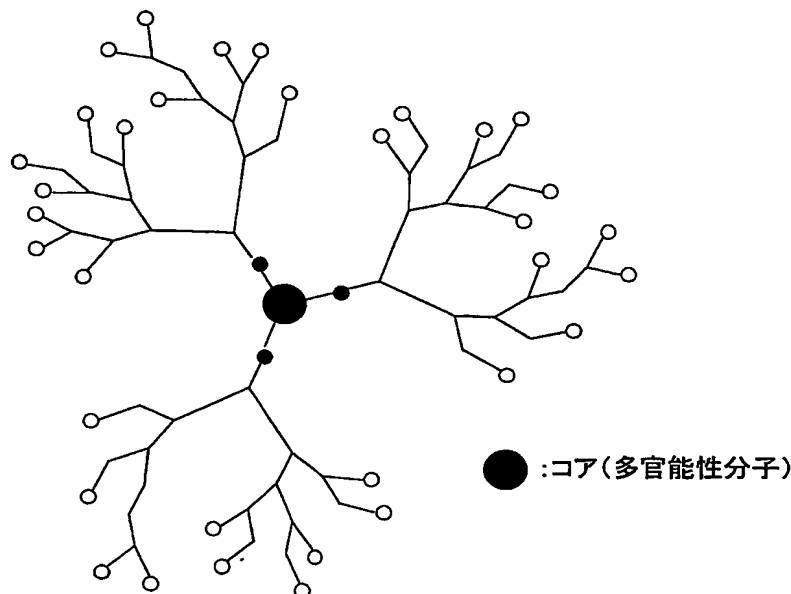


●: 開始点  
○: 末端

## 【0036】



## 【化 28】



## 【0037】

本発明方法により製造されるデンドリック高分子において、デンドリック構造単位は、上記一般式(1)に表されるようにチエニレン構造を含む線状部と置換基を有してもよい3価の有機基である分岐部Yとからなり、これを2段繰り返した構造とは、分岐部Yの結合手のそれぞれに、同一のデンドリック構造単位が結合した構造をいい、これを第1世代デンドロンという。また、第1世代デンドロンの分岐部Yの結合手に順次同一のデンドリック構造単位が結合したものを第2世代、・・・第n世代デンドロンといい、このものの自体、又はこの末端や開始点に所望の置換基を結合させたものを樹木状分岐構造のデンドリマー又はハイパーブランチポリマーという。また、これをサブユニットとし、同一又は非同士の複数のサブユニットを複数価の核(コア)に結合させたものを放射状分岐構造のデンドリマー又はハイパーブランチポリマーという。

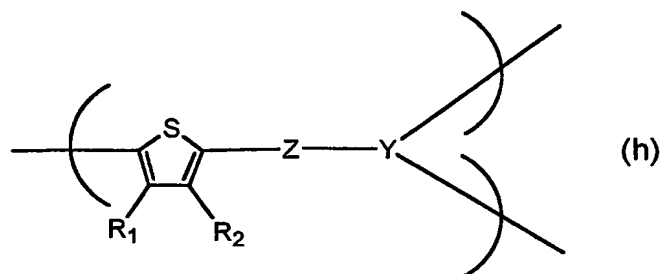
## 【0038】

ここで、一般式(e)、(f)及び(2)で表される化合物において、デンドリック構造単位を囲む括弧、すなわち、下記式(h)で示す構造は、デンドリック構造単位が任意の数だけ繰り返されて、規則的に制御された又は必ずしも完全には制御されない樹木状分岐構造が形成されていることを示す。したがって、一般式(e)、(f)及び(2)で表される化合物において分岐構造の繰り返し回

数が  $n$  である場合、第  $n$  世代となる。但し、これは単なる世代の呼び方であり、このように呼ばれるものに限定されるものではない。

【0039】

【化29】

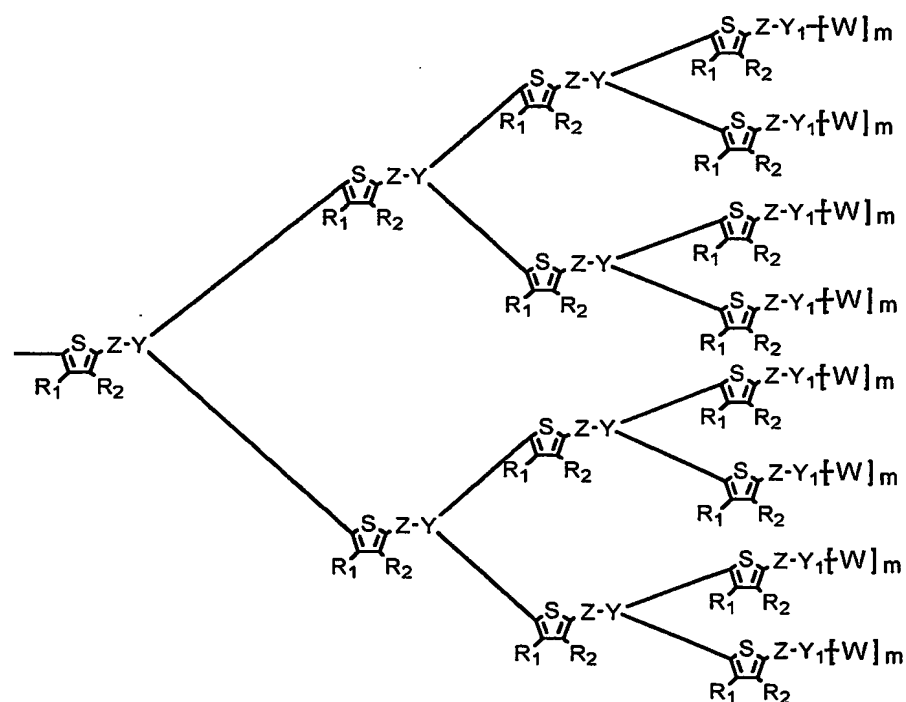


【0040】

本発明方法で製造されるデンドリック高分子の具体例としては、下記式で表される化合物を挙げることができる。

【0041】

【化30】



【0042】

ここで、分岐部  $Y$  は 3 価の基であるが、 $Z$  との結合手でない他の結合手が、同一の原子又は原子団に存在する場合と異なった原子又は原子団に存在する場合が

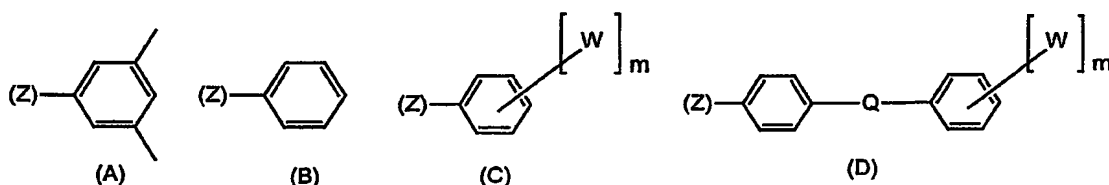
ある。

#### 【0043】

一方、 $Y_1$  は、Y と同一又は Y と同一骨格を有する有機基であるが、「Y と同一又は Y と同一骨格を有する有機基」とは、少なくとも Z との結合側に Y と同一又は同一骨格の構造が存在することを示し、例えば、Z と結合する Y が下記式 (A) で示される場合には、 $Y_1$  としては (B) や (C) や (D) が例示できる。

#### 【0044】

#### 【化31】



#### 【0045】

(m は 1 ~ 5 の整数であり、Q は任意の置換基を示す。)

#### 【0046】

また、本発明方法により製造される dendritic 高分子は、分岐点の数の制限はない。

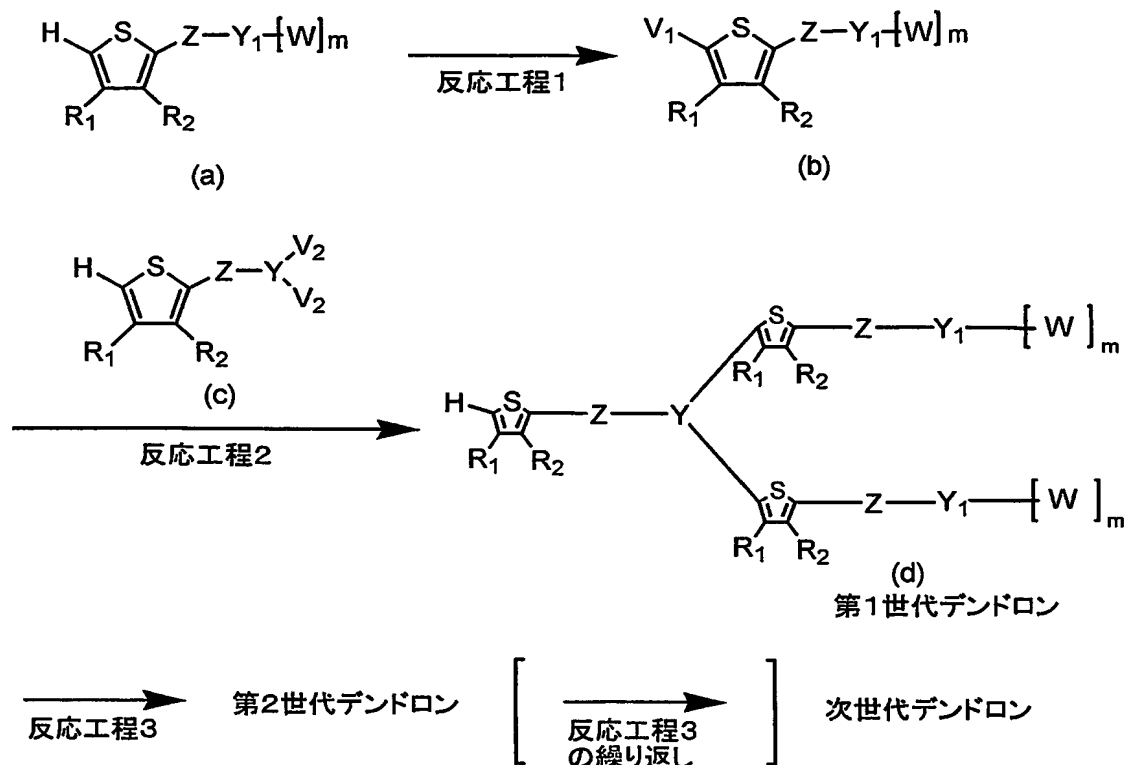
#### 【0047】

本発明は、一般式 (1) に示すように、その dendritic 構造単位がチエニレン構造を含む線状部と分岐部 Y からなり、線状部は少なくとも 1 つのチエニレン構造を含む 2 価の有機基である dendritic 高分子であって、下記反応式 (I) で示される反応工程からなり、必要に応じて反応工程 3 を繰り返すことにより所望の世代の dendron を合成可能な、当該 dendritic 高分子を製造する方法に関する。なお、式中  $V_1$  及び  $V_2$  は活性基、Z は、置換基を有してもよい活性基を含まない 2 価の有機基又は単結合であり、 $R_1$ 、 $R_2$  は、水素、アルキル基及びアルコキシ基から選択される。また、Y は、置換基を有してもよい 3 価の有機基であり、 $Y_1$  は、Y と同一又は Y と同一骨格を有する有機基、W は置換基を有してもよい活性基を含まない 1 価の有機基であり、存在しなくてもよく、m は 0 又は 1 以上の整数である。

【0048】

【化32】

反応式 (I)



【0049】

上記反応式 (I) で表される反応工程は、チオフェン環の  $\alpha$  位水素を活性基  $V_1$  に置換する反応工程 1、 $V_1$  と  $V_2$  を結合させて世代を成長させる反応工程 2、さらに世代を成長させるために反応工程 2 の生成物 (d) のチオフェン環の  $\alpha$  位水素を活性基  $V_1$  に置換すると共にこれに化合物 (c) を反応させる反応工程 3 と、必要に応じて反応工程 3 を繰り返す工程からなる。なお、W は製造されるデンドリック高分子の末端基となる。

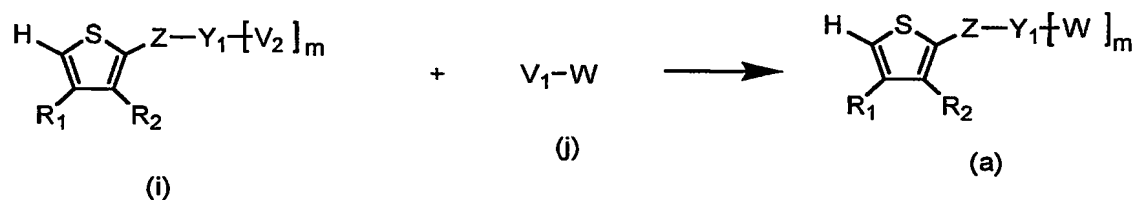
【0050】

また、反応工程 (I) の原料である化合物 (a) の合成法に特に制限はないが、例えば、下記反応式 (II) に示される反応工程、すなわち、 $V_1$  と  $V_2$  の反応により末端基となる W を  $Y_1$  に結合させる反応工程で、化合物 (a) を得ることができる。

【0051】

## 【化 3 3】

反応式 (II)

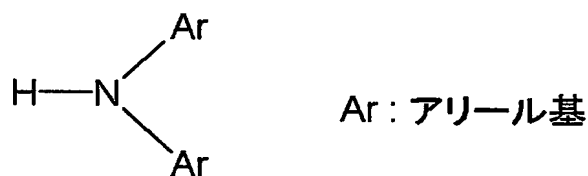


## 【0052】

なお、末端部にホール伝導材料であるトリアリールアミン骨格を構築する場合、Yをベンゼン核のような芳香族炭化水素とし、この骨格に直接、窒素原子を結合させて構築することもできる。すなわち、前記式 (II) においてV<sub>2</sub>がハロゲンで、V<sub>1</sub>-Wが下記式で表わされる2級アリールアミン化合物との縮合反応を利用することで合成できる。

## 【0053】

## 【化 3 4】

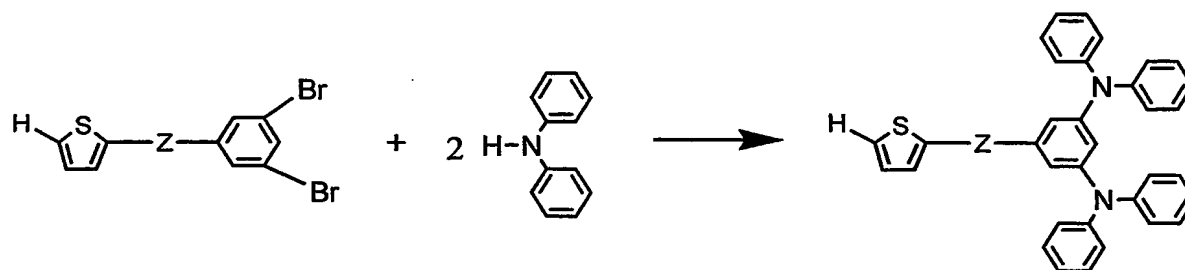


## 【0054】

この反応としては、銅と塩基触媒を用いるUllmann縮合 (Chem. Lett., 1145, (1989)、Synth. Commu383, (1987)等、参照) や、パラジウム触媒とトリートープチルホスフィン配位子の組合せ及び塩基触媒を用いる東ソー法 (特開平10-310561号公報) が利用でき、温和な条件下で行なえ収率や選択性が高いことから、後者の方法が好適である。この反応の利用により、例えば下記式で表わされるような反応様式により、トリアリールアミン骨格が構築できる。

## 【0055】

## 【化 35】



## 【0056】

反応式 (I) 及び (I I) における  $V_1$  及び  $V_2$  の反応は、好適には、Grignard 反応、Suzuki クロスカップリング反応の何れかを使用すればよく、各反応工程において独立して何れかを選択できるが、勿論各反応工程の何れかにおいてこれ以外の反応を用いてもよい。したがって、全ての反応工程で同一の反応を利用してもよいし、各反応工程でそれぞれ反応が異なってもよい。特に、デンドロンの分子量が大きい場合は、溶解度の面から Suzuki クロスカップリング反応を利用することが好ましい。なお、Suzuki クロスカップリング反応は、官能基に対する制約が少なく、反応の選択性も高くホモカップリングなどの副反応が少ないことが知られており、特に芳香族化合物やビニル化合物誘導体のクロスカップリング反応に広く利用されている (鈴木ら, 有機合成化学協会誌, 46, 848, (1988)、鈴木ら, Chem. Rev., 95, 2457(1995)、鈴木, J. Organomet. Chem., 576, 147 (1999) 参照)。

## 【0057】

上記反応式 (I) 及び (I I) において  $V_1$  及び  $V_2$  は好適には Grignard 反応または Suzuki クロスカップリング反応により互いに反応する基である。なお、上述したように  $V_1$  及び  $V_2$  の反応は各反応工程において独立して選択すればよい。ため、この置換基  $V_1$  及び  $V_2$  の組合せも、各反応工程において他の反応工程からそれぞれ独立に選択することになる。以下に好適な組合せを例示する。

## 【0058】

$V_1$  及び  $V_2$  の第 1 の組合せとしては、 $V_1$  が上記グループ 1 から選択され且つ  $V_2$  が上記グループ 2 から選択される組合せがあり、この場合は Suzuki クロスカップリング反応を利用する製造方法となる。反応収率や選択性の高さ、さらに

汎用性の高さなどから、 $V_1$  が  $B(OH)_2$  または  $B(OR)_2$  で表わされるホウ酸エステル型の置換基で、 $V_2$  が  $Br$  または  $I$  である場合の組合せが好適に利用できる。この場合の上記反応式における  $Y$  は置換基を有してもよい 3 価の有機基であり、例えば、 $V_2$  基に結合する部分がアリル、アルケニル、アルキニル、ベンジル、アリール、アルキルである構造を有する 3 価の基を挙げることができる。また、当該デンドリック高分子の末端基となる  $W$  は、置換基を有してもよい活性基を含まない 1 価の有機基で、存在しなくてもよいが、ここで「活性基を含まない」とは、Suzuki クロスカップリング反応に関与する基を含まないことを意味する。 $W$  としては例えば、置換または非置換のアリール、アルケニル、アルキル基等を挙げることができる。

#### 【0059】

第 2 の組合せとしては、 $V_1$  が上記グループ 3 から選択され且つ  $V_2$  が上記グループ 4 から選択される組合せがあり、この場合も Suzuki クロスカップリング反応を利用する製造方法となる。この場合の上記反応式における  $Y$  は置換基を有してもよい 3 価の有機基であり、例えば、 $V_2$  基に結合する部分がアリール、アルケニル、アルキルである構造を有する 3 価の基を挙げることができる。また、当該デンドリック高分子の末端基となる  $W$  は、置換基を有してもよい活性基を含まない 1 価の有機基で、存在しなくてもよいが、ここで「活性基を含まない」とは、Suzuki クロスカップリング反応に関与する基を含まないことを意味する。 $W$  としては例えば、置換または非置換のアリル、アルケニル、アルキニル、ベンジル、アリール、アルキル基等を挙げることができる。

#### 【0060】

第 3 の組合せとしては、 $V_1$  が  $MgCl$ 、 $MgBr$ 、及び  $MgI$  から選択され且つ  $V_2$  が、ハロゲンから選択される組合せがあり、この場合は Grignard 反応を利用する製造方法となる。この場合の上記反応式における  $Y$  は置換基を有してもよい 3 価の有機基であり、例えば、 $V_2$  基に結合する部分がアリル、アルケニル、アルキニル、ベンジル、アリール、アルキルである構造を有する 3 価の基を挙げることができる。また、当該デンドリック高分子の末端基となる  $W$  は、置換基を有してもよい活性基を含まない 1 価の有機基で、存在しなくてもよいが、こ

で「活性基を含まない」とはGrignard反応に關与する基を含まないことを意味する。Wとしては例えば、置換または非置換のアリール、アルケニル、アルキル基等を挙げることができる。

### 【0061】

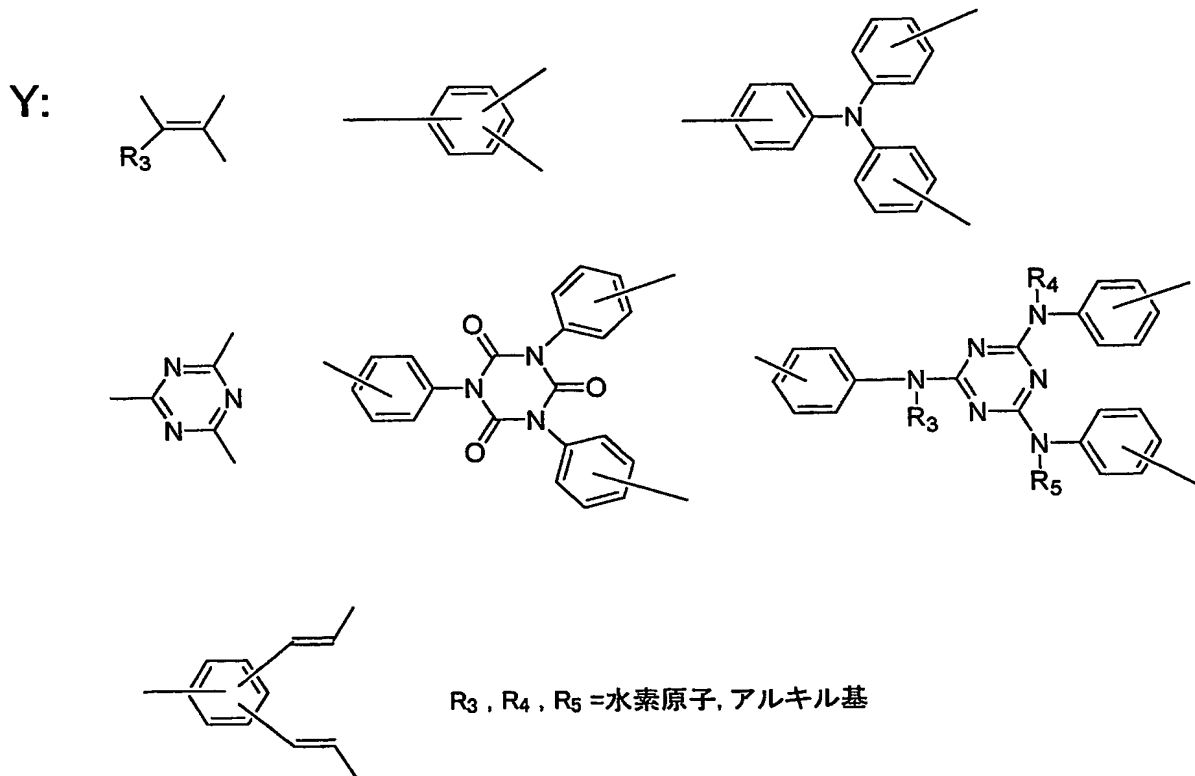
なお、上記第1～3の組合せの何れにおいても、Yは3価の有機基、Y<sub>1</sub>はYと同一又はYと同一骨格を有する有機基であり、また、Zは置換基を有してもよい活性基を含まない2価の有機基又は単結合である。ここで「活性基を含まない」とは、第1及び第2の組合せの場合はSuzukiクロスカップリング反応を、第3の組合せの場合はGrignard反応に關与する基を含まないことを意味する。

### 【0062】

Y及びX（Xは—チオフエン環—Z—を表す）の好ましい例を以下に示す。

### 【0063】

#### 【化36】

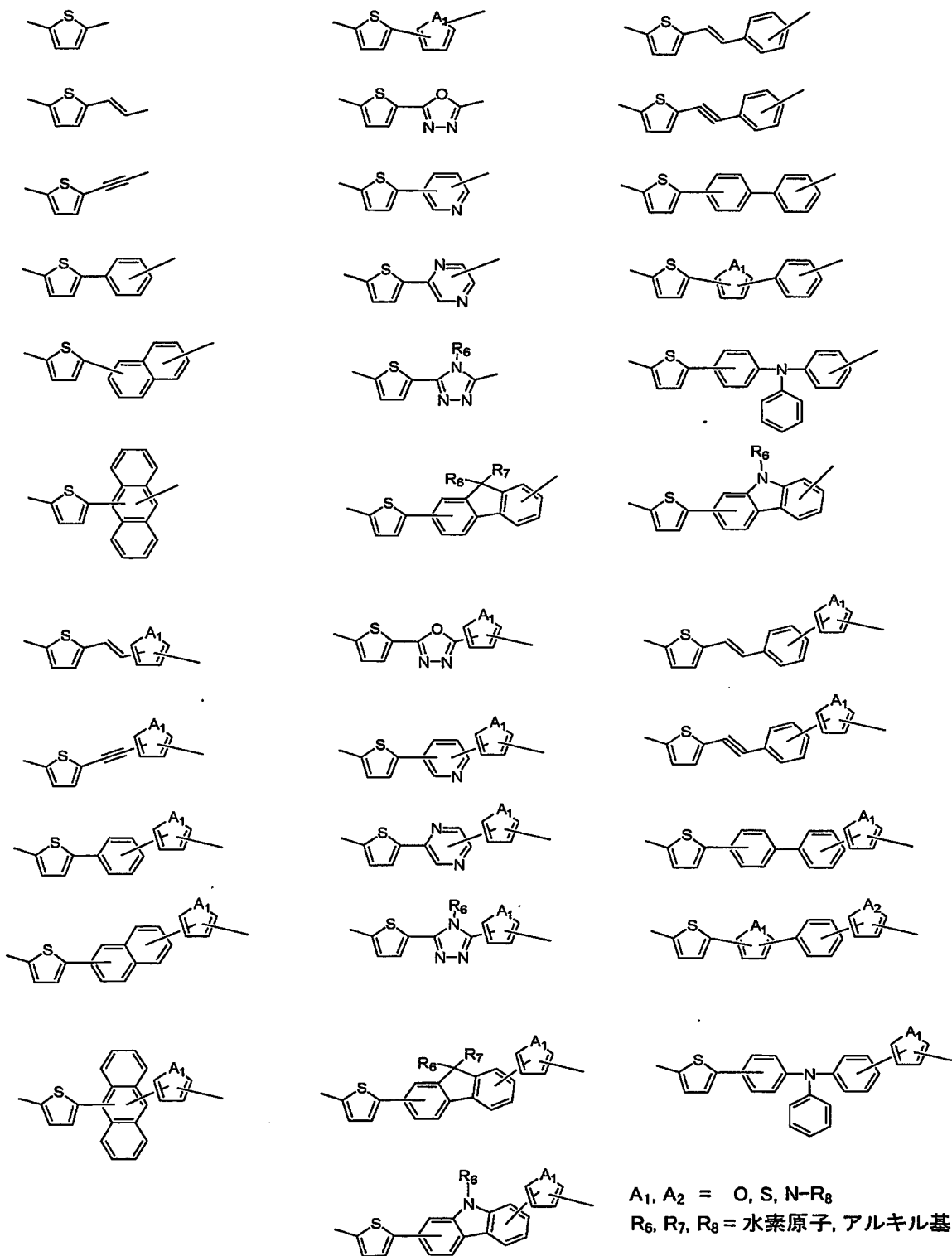


### 【0064】



## 【化 37】

X:



## 【0065】

なお、Y及びZが、チエニレンと少なくとも部分的に共役しているものとする

と、製造される dendritic 高分子は導電性となる。ここでいう少なくとも部分的に共役するとは、完全共役系だけではなく、 $\pi$  電子系が全て非局在化していない共役系も含むことを意味し、例えばベンゼン核のメタ配位が含まれる共役系の場合も含まれる。

#### 【0066】

以下にチオフェン環の  $\alpha$  位水素を活性基  $V_1$  に変換する反応、及び活性基  $V_1$  と  $V_2$  の反応の条件の一例について述べる。

#### 【0067】

[チオフェン環の  $\alpha$  位水素を活性基  $V_1$  に変換する反応]

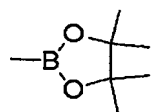
反応工程 1 および反応工程 3 において、チオフェン環の  $\alpha$  位水素を上記グループ 1 から選択される活性基  $V_1$  に変換する反応の反応条件の一例について記述する。

#### 【0068】

$V_1$  が  $B(OR)_2$  又は下記式で表わされるホウ酸エステルである場合には、例えば、 $n$ -ブチリチウムに代表されるアルキルリチウムやリチウムジイソプロピルアミド等を作用させチオフェン環の  $\alpha$  位水素を引き抜きカルボアニオンとした後、対応するアルコキシボラン、すなわちトリメトキシボラン、トリエトキシボラン、トリイソプロポキシボラン、トリブトキシボラン又は 2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランを求電子付加させる。

#### 【0069】

#### 【化 38】



#### 【0070】

溶媒としてはテトラヒドロフラン、 $n$ -ヘキサン、ジエチルエーテル、トルエン等の有機溶媒が好適に利用できる。反応温度は  $-100 \sim 30^\circ\text{C}$  が好ましく、より好ましくは  $-78 \sim 0^\circ\text{C}$  である。反応時間は、10分～3時間が好ましく、より好ましくは30分～2時間である。

## 【0071】

V<sub>1</sub>がB(OH)<sub>2</sub>である場合には、上記の方法で得られたホウ酸エステル類に水を添加して加水分解する。反応溶媒は特に限定されないが、製造上、上記の方法でホウ酸エステルを合成した反応混合物に、直接水を加えて加水分解することが簡便である。反応温度は0～50℃が好ましく、反応時間は1時間～3時間が好ましい。

## 【0072】

反応工程1および反応工程3において、チオフェン環の $\alpha$ 位水素を上記グループ3から選択される活性基V<sub>1</sub>に変換する反応の反応条件の一例について記述する。

## 【0073】

V<sub>1</sub>がCl、BrまたはIのいずれの場合においても、対応するハロゲン化試薬を作用させ、チオフェン環の $\alpha$ 位水素をハロゲン置換する。ハロゲン化試薬としては、例えば、N-クロロスクシンイミド、N-ブロモスクシンイミドやN-ヨードスクシンイミド等が挙げられる。反応溶媒としてはテトラヒドロフラン、n-ヘキサン、ジエチルエーテル、ベンゼン、四塩化炭素、二硫化炭素、ジメチルホルムアミド、酢酸等の有機溶媒が好適に利用できる。反応温度は、-20～80℃が好ましく、反応時間は1時間～24時間が好ましい。

## 【0074】

反応工程1および反応工程3において、チオフェン環の $\alpha$ 位水素をMgCl、MgBrまたはMgIのGrignard試薬から選択される活性基V<sub>1</sub>に変換する反応の反応条件の一例について記述する。

## 【0075】

V<sub>1</sub>がMgCl、MgBrまたはMgIのいずれの場合においても、まず、対応するハロゲン化試薬を作用させ、チオフェン環の $\alpha$ 位水素をハロゲン置換し、得られたハロゲン化物にエーテル系の脱水溶媒中で、Mgを作用させる。ハロゲン化試薬としては、例えば、N-クロロスクシンイミド、N-ブロモスクシンイミドやN-ヨードスクシンイミド等が挙げられる。ハロゲン置換反応の反応溶媒としてはテトラヒドロフラン、n-ヘキサン、ジエチルエーテル、ベンゼン、四

塩化炭素、二硫化炭素、ジメチルホルムアミド、酢酸等の有機溶媒が好適に利用でき、反応温度は、 $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ が好ましく、反応時間は1時間～24時間が好ましい。Grignard試薬化のエーテル系溶媒としては、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン等が好適に利用でき、反応温度は $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ が好ましく、反応時間は1時間～24時間が好ましい。また、反応を促進する添加剤を用いることもでき、添加剤としてはヨウ素、臭素、臭化エチル、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル等が挙げられる。

#### 【0076】

[活性基 $V_1$ と $V_2$ との反応—Suzukiクロスカップリング反応]

反応工程2および3において、Suzukiクロスカップリング反応により、 $V_1$ と $V_2$ を反応させる反応条件の一例について記述する。

#### 【0077】

Suzukiクロスカップリング反応においては、反応に用いる触媒としては、種々のパラジウム触媒と塩基触媒の組合せが利用できる。

#### 【0078】

パラジウム触媒としては、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、パラジウム黒、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムジクロリド、ビス（トリ-*o*-トシルホスフィン）パラジウムジクロリド、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）パラジウムジクロリド、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムジアセタート、[1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン]パラジウムジクロリド、[1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン]パラジウムジクロリド等が挙げられる。また、これらのパラジウム触媒に配位子となる化合物を併用することが有効な場合もあり、配位子となる化合物としては、トリフェニルホスフィン、1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン、1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、1, 4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン、ジフェニルホスフィノベンゼン-3-スルホン酸ナトリウム塩、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ（2-フリル）ホスフィン、トリス（2, 6-ジメトキシフェニル）ホス

フィン、トリス（４－メトキシフェニル）ホスフィン、トリス（４－メチルフェニル）ホスフィン、トリス（３－メチルフェニル）ホスフィン、トリス（２－メチルフェニル）ホスフィン等が挙げられる。またパラジウム触媒の代わりにニッケル触媒の〔１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン〕ニッケルジクロリドを使用することもできる。

#### 【0079】

塩基触媒としては、炭酸ナトリウム、ナトリウムエトキシド等のナトリウムアルコキシド類、ｔ－ブトキシカリウム、水酸化バリウム、トリエチルアミン、リン酸カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。

#### 【0080】

また、Suzukiクロスカップリング反応の場合、溶媒としては種々の有機溶媒とその混合溶媒、それらの有機溶媒と水との混合溶媒が一般的に用いられ、有機溶媒としてはジメチルホルムアミド、エタノール、メタノール、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジメチルアセトアミド、キシレン等が好適に利用できる。なお反応温度は、25～150℃が好ましく、より好ましくは25～80℃であり、反応時間は、30分～24時間が好ましく、より好ましくは1時間～12時間である。

#### 【0081】

[活性基V<sub>1</sub>とV<sub>2</sub>の反応—Grignard反応]

反応工程2および3において、Grignard反応により、V<sub>1</sub>とV<sub>2</sub>を反応させる反応条件の一例について記述する。

#### 【0082】

Grignard反応においては、触媒を使用しても、使用しなくても良いが、触媒として種々のニッケル触媒を用いることができる。ニッケル触媒としては、〔１，３－ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン〕ニッケルジクロリド、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムジクロリド、ビス（アセチルアセトナト）パラジウム等が好適に利用できる。

#### 【0083】

反応溶媒としては、エーテル系の有機溶媒を使用することができ、特にジエチ

ルエーテルやテトラヒドロフランが好適に利用できる。

#### 【0084】

反応温度は、25℃～溶媒の還流温度が好ましく、還流温度は、例えば、前記のジエチルエーテルでは35℃付近、テトラヒドロフランでは66℃付近が好ましい。ただし、反応開始時は発熱が激しいので、-20～5℃程度に冷却して反応を開始し、発熱が収まってから、徐々に温度を上げることが好ましい。なお、反応時間は1時間～24時間が好ましい。

#### 【0085】

なお、反応式(II)に示される反応工程、すなわち、 $V_1$ と $V_2$ の反応により末端基となるWを $Y_1$ に結合させて、反応工程1の原料である化合物(a)を得る反応工程においても、反応条件例は上述の反応工程2及び3と同様である。

#### 【0086】

また、反応工程3により又は反応工程3を繰り返すことで所望の世代数まで成長させた後、核(コア)に結合させることもできる。これにより、一般式(2)で示される dendritic 高分子を得ることができる。なお、 $Y_2$ は $r$ 価の有機基( $r$ は1以上の整数)であり、化合物(2)における $r$ は中心構造からの分岐数を表す次数である。その他の記号は上述の通りである。ここで、 $r$ が2以上の場合は放射状分岐構造の dendritic 高分子となる。 $r$ が1の場合には、樹木状分岐構造の dendritic 高分子となるが、この場合でも $Y_2$ をコアとよぶものとする。

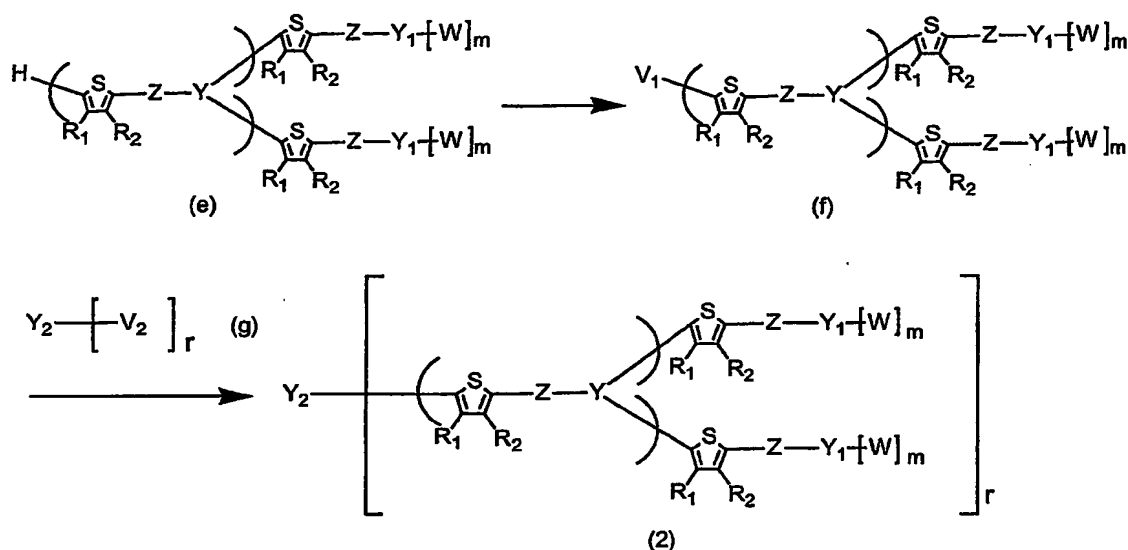
#### 【0087】

具体的には、下記反応式(III)に示すように、反応工程3により又は反応工程3を繰り返すことにより得た一般式(e)で示される化合物のチオフェン環の $\alpha$ 位水素を活性基 $V_1$ に変換して化合物(f)とし、この化合物(f)とコア(核)となる $Y_2$ を有する化合物(g)とを反応させる。なお、この反応においても、チオフェン環の $\alpha$ 位水素を活性基 $V_1$ に変換する反応や $V_1$ 及び $V_2$ の反応は、上述の反応工程1～3と同様である。

#### 【0088】

## 【化 39】

## 反応式 (III)



## 【0089】

この反応により、あらゆる世代数のデンドリマーも、同様の反応工程により中心構造分子に結合させることができる。ただし、デンドリック構造単位の密集性と合成の容易性からデンドリマーの世代数は1～10が好ましく、より好ましくは2～8、さらに好ましくは2～7、最も好ましいのは2～5であり、また、中心構造からの分岐数は1～6が好ましく、さらに好ましくは1～4である。

## 【0090】

また、所望の世代数まで成長させる途中または核に結合させた後、末端基Wを化学修飾することで、デンドリック高分子の最外殻に新たな構造を導入することもできる。

## 【0091】

さらに、上記した工程毎に精製処理を行なうことで、欠陥の少ない高純度のデンドリック高分子が合成できる。精製方法は特に限定されないが、再結晶、晶析、昇華精製、カラム精製等が例示される。

## 【0092】

本発明の製造方法によれば、末端部分を構成する化合物 (a) およびデンドリック構造の単量体単位となる化合物 (c) および中心構造となる化合物 (g) を

選択することで、種々のデンドリック高分子が製造できる。さらに、反応工程毎に精製処理を行なうことが容易な「Convergent法」を利用しているため、欠陥の少ない高純度のデンドリック高分子であるデンドリマーも製造可能である。

#### 【0093】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のデンドリック高分子を以下に示す実施例に基づいて説明する。ただし、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。なお、測定に用いた装置等は以下の通りである。

#### 【0094】

$^1\text{H-NMR}$ : JEOL製JNM-AL400型FT-NMR (400MHz)、溶媒:  $\text{CDCl}_3$  又は  $\text{DMSO}-d_6$ 、室温測定、ケミカルシフトの基準 (0 ppm) はテトラメチルシラン (TMS) とした。

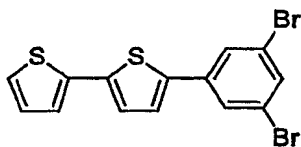
#### 【0095】

(合成実施例1) 第3世代デンドリック高分子の合成

(合成実施例1-1) デンドリック構造の単量体単位の化合物(c)となる、下記式で示される5-(3,5-ジブロモフェニル)-2,2'-ビチオフェンの合成

#### 【0096】

##### 【化40】



#### 【0097】

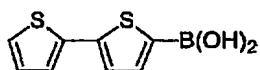
窒素雰囲気下、2,2'-ビチオフェン(4.6g, 1.0当量)を脱水テトラヒドロフランに溶解し、ドライアイス-メタノール浴中で冷却した。冷却後、1.6M-n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(18ml, 1.05当量)を滴下し、そのまま1時間反応させた。続いてトリメトキシボラン(3.4g, 1.2当量)を滴下し、そのまま1時間反応させた。反応終了後、水を添加し加水分解させた後、冷却浴をはずして室温へ温度を上げた。反応混合物に飽和塩化アンモ



ニウム水溶液及びジエチルエーテルを添加し、攪拌、静置してから有機層を分離した。さらに水層をテトラヒドロフラン／ジエチルエーテル（1／2容量比）混合溶媒で抽出し、先の有機層をあわせた。得られた有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。さらに硫酸ナトリウムで乾燥処理を行なった後、溶媒を減圧留去して粗製物を得た。粗製物をテトラヒドロフラン／*n*-ヘキサンで再結晶し、下記式で表される中間体化合物 2, 2'-ビチオフェン-5-ボロン酸 4. 3 g（淡青白色固体）を収率 73% で得た。

【0098】

【化 4 1】



【0099】

その構造は  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルにて確認した。測定データを以下に示す。

【0100】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  8.30 (s, BOH, 2H),  $\delta$  7.60 (d,  $J = 3.6\text{Hz}$ , チオフェン環, 1H),  $\delta$  7.51 (dd,  $J = 5.2\text{Hz}$ ,  $J = 1.2\text{Hz}$ , チオフェン環, 1H),  $\delta$  7.34-7.32 (m, チオフェン環, 2H),  $\delta$  7.10 (dd,  $J = 5.2\text{Hz}$ ,  $J = 3.6\text{Hz}$ , チオフェン環, 1H).

【0101】

次に、窒素雰囲気下、得られた中間体化合物 2, 2'-ビチオフェン-5-ボロン酸（4. 0 g, 1. 0 当量）及び 1, 3, 5-トリブロモベンゼン（9. 0 g, 1. 5 当量）をテトラヒドロフランに溶解した。この溶液に酢酸パラジウム（0. 1 g, 0. 02 当量）、トリフェニルホスフィン（0. 30 g, 0. 06 当量）を加え、さらに水（34 ml）に溶解した炭酸ナトリウム（4. 4 g, 2. 2 当量）を添加し 80℃ の油浴中で 6 時間加熱攪拌しながら反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、水（30 ml）を添加した。得られた反応混合物を塩化メチレンで抽出し、得られた有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー（充填剤：Merck 製 Silicagel 60, 溶離液：塩化メチレ

ン／n-ヘキサン)により単離精製し、目的物 4.6 g (淡黄色固体)を収率 61%で得た。その構造は<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにて、確認した。測定データを以下に示す。

# 【0102】

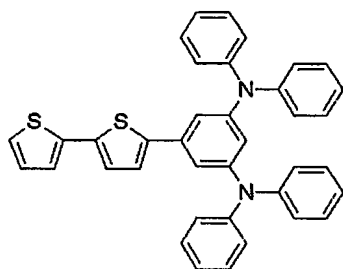
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.65 (d, J = 1.6Hz, ベンゼン環, 2H), δ 7.55 (t, J = 1.6Hz, ベンゼン環, 1H), δ 7.26-7.25 (チオフエン環, 1H), δ 7.23 (d, J = 3.6Hz, チオフエン環, 1H), δ 7.22 (d, J = 3.6Hz, チオフエン環, 1H), δ 7.15 (d, J = 3.6Hz, チオフエン環, 1H), δ 7.05 (dd, J = 5.2Hz, J = 3.6Hz, チオフエン環, 1H).

# 【0103】

(合成実施例 1-2) デンドリック構造の末端部分を構成する化合物 (a) となる、下記式で示される 5-[2, 2'] ビチオフエニル-5-イル-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミンの合成

# 【0104】

## 【化 4 2】



# 【0105】

## 〈触媒の調製〉

酢酸パラジウム (10 mg, 0.01 当量) にキシレン (4.5 ml) を加え、窒素雰囲気下、トリ-n-ブチルホスフィン (36 mg, 0.04 当量) を添加後、80℃で30分間加熱して、触媒溶液を得た。

# 【0106】

〈5-[2, 2'] ビチオフエニル-5-イル-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミンの合成〉

合成実施例 1-1 で得られた 5-(3, 5-ジブロモフェニル)-2, 2'-

ピチオフェン (1.80 g, 1.0 当量)、ジフェニルアミン (1.60 g, 2.1 当量) および *t*-ブトキシカリウム (1.21 g, 2.4 当量) にキシレン (4.5 ml) を加え、窒素雰囲気下、80℃で先に調製した触媒溶液を滴下した。滴下終了後、120℃に温度を上げ、そのまま18時間反応させた。反応後、室温まで冷却して水 (10 ml) を添加した。有機層を分離し、水層は塩化メチレンで抽出して、先の有機層と合わせた。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー (充填剤: Merck 製 Silicagel 60, 溶離液: 塩化メチレン/*n*-ヘキサン) により単離精製し、目的物 2.20 g (淡黄色固体) を収率 85% で得た。その構造は  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルにて確認した。測定データを以下に示す。

## 【0107】

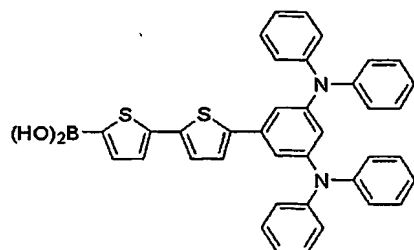
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.22 (t,  $J = 7.8\text{Hz}$ , ベンゼン環, 8H),  $\delta$  7.16 (dd,  $J = 1.2\text{Hz}$ ,  $J = 5.2\text{Hz}$ , チオフェン環, 1H),  $\delta$  7.11-7.09 (m, チオフェン環, 1H および ベンゼン環, 8H),  $\delta$  7.02-6.96 (m, ベンゼン環, 4H および チオフェン環, 3H),  $\delta$  6.90 (d,  $J = 2.0\text{Hz}$ , ベンゼン環, 2H),  $\delta$  6.73 (t,  $J = 2.0\text{Hz}$ , ベンゼン環, 1H)。

## 【0108】

(合成実施例 1-3) デンドリック構造の末端部分を構成する化合物 (a) のチオフェン環の  $\alpha$  水素を活性基 B ( $\text{OH}$ )<sub>2</sub> に変換して化合物 (b) とする、下記式で示される 5-(5'-ボロン酸-[2, 2']ピチオフェニル-5-イル)-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミンの合成

## 【0109】

## 【化 4 3】



## 【0110】

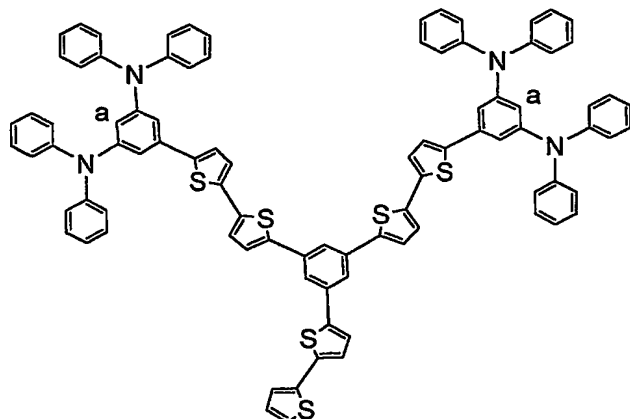
窒素雰囲気下、合成実施例 1-2 で得られた 5-[2, 2'] ビチオフェニル-5-イル-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミン (2.0 g, 1.0 当量) を脱水テトラヒドロフランに溶解し、ドライアイスメタノール浴中で冷却した。冷却後、10 wt % リチウムジイソプロピルアミド/n-ヘキサン懸濁液 (4.5 g, 1.2 当量, Aldrich 社製) を滴下し、そのまま 1 時間反応させた。続いてトリメトキシボラン (0.5 g, 1.4 当量) を滴下し、そのまま 1 時間反応させた。反応終了後、水を添加し加水分解させた後、冷却浴をはずして室温へ温度を上げた。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液及びジエチルエーテルを添加し、攪拌、静置してから有機層を分離した。さらに水層をテトラヒドロフラン/ジエチルエーテル (1/2 容量比) 混合溶媒で抽出し、先の有機層をあわせた。得られた有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。さらに硫酸ナトリウムで乾燥処理を行なった後、溶媒を減圧留去して粗製物を得た。粗製物をテトラヒドロフラン/n-ヘキサンで再結晶し、目的物 1.5 g (淡黄色固体) を収率 70 % で得た。その構造は  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル (測定溶媒: DMSO- $d_6$ ) にて、8.3 ppm 付近にボロン酸の OH プロトンが観測されたこと、およびベンゼン環由来のプロトンとチオフェン環由来のプロトンの積分比が目的構造と一致したことより確認した。

## 【0111】

(合成実施例 1-4) 前記化合物 (b) と (c) の Suzuki クロスカップリング反応による、下記式で示される第 1 世代 dendritic 高分子の合成

## 【0112】

## 【化 4 4】



(構造式中のaは、 $^1\text{H}$  NMRスペクトルで積分値の基準としたプロトンHaの置換位置を示す。)

## 【0113】

合成実施例1-3で得られた5-(5'-ボロン酸-[2, 2']ビチオフェニル-5-イル)-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミン(1.30 g, 2.1当量)、合成実施例1-1で得られた5-(3, 5-ジブロモフェニル)-2, 2'-ビチオフェン(0.40 g, 1.0当量)、パラジウム酢酸(13 mg, 0.06当量)、トリフェニルホスフィン(46 mg, 0.18当量)および炭酸ナトリウム(0.22 g, 2.1当量)に、窒素雰囲気下、THF(10 ml)と水(2 ml)を加え、還流下で8時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、水(20 ml)を添加した。得られた反応混合物を塩化メチレンで抽出し、得られた有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー(充填剤: Merck製 Silicagel 60, 溶離液: 塩化メチレン/n-ヘキサン)により単離精製し、目的物0.84 g(淡黄色固体)を収率60%で得た。その構造は $^1\text{H}$ -NMRスペクトル(測定溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )にて、6.74 ppmに観測される窒素原子が2つ隣接したベンゼン環プロトンHaを基準(2H分。【化44】参照。以下、その他の世代についてもHaは窒素原子が2つ隣接したベンゼン核プロトンを示す)とし、ベンゼン環由来のプロトンおよびチオフェン環由来のプロトンの積分比が目的構造と一致したことより確認した。測定データを以下に示す。

## 【0114】

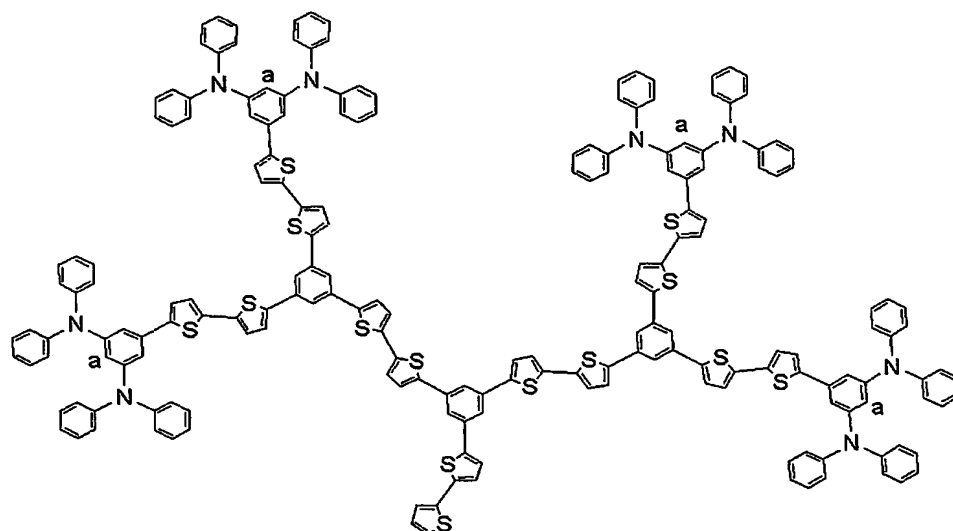
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.66 (d,  $J = 1.2\text{Hz}$ , ベンゼン環, 2H),  $\delta$  7.65 (t,  $J = 1.2\text{Hz}$ , ベンゼン環, 1H),  $\delta$  7.32 (d,  $J = 3.6\text{Hz}$ , チオフエン環, 1H),  $\delta$  7.30 (d,  $J = 3.6\text{Hz}$ , チオフエン環, 2H),  $\delta$  7.25-7.22 (m, ベンゼン環, 16H および チオフエン環, 2H),  $\delta$  7.18 (d,  $J = 3.6\text{Hz}$ , チオフエン環, 1H),  $\delta$  7.13-7.10 (m, ベンゼン環, 16H および チオフエン環, 2H), 7.08 (d,  $J = 3.6\text{Hz}$ , チオフエン環, 2H), 7.05 (dd,  $J = 5.2\text{Hz}$ ,  $J = 3.6\text{Hz}$ , チオフエン環, 1H), 7.02-6.98 (m, ベンゼン環, 8H および チオフエン環, 2H), 6.92 (d,  $J = 2.0\text{Hz}$ , ベンゼン環, 4H), 6.74 (t,  $J = 2.0\text{Hz}$ , ベンゼン環, 2H).

## 【0115】

(合成実施例 1-5) 下記式で示される第 2 世代 dendroリック高分子の合成

## 【0116】

## 【化 45】



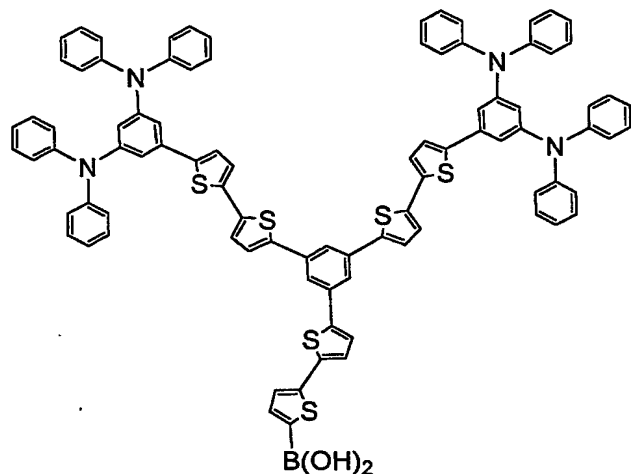
(構造式中のaは、 $^1\text{H}$  NMRスペクトルで積分値の基準としたプロトンHaの置換位置を示す。)

## 【0117】

<第 1 世代 dendroリック高分子のチオフエン環の  $\alpha$  水素を活性基 B ( $\text{OH}$ )<sub>2</sub> に変換する反応により下記式で示される第 1 世代 dendroリック高分子のボロン酸誘導体の合成>

## 【0118】

## 【化 46】



## 【0119】

窒素雰囲気下、合成実施例 1-4 で得られた第 1 世代 dendリック高分子 (1.4 g, 1.0 当量) を脱水テトラヒドロフランに溶解し、ドライアイス-メタノール浴中で冷却した。冷却後、10 wt % -リチウムジイソプロピルアミド/*n*-ヘキサン懸濁液 (2.1 g, 2 当量, Aldrich 社製) を滴下し、そのまま 1 時間反応させた。続いてトリメトキシボラン (0.42 g, 4 当量) を滴下し、そのまま 1 時間反応させた。反応終了後、水を添加し加水分解させた後、冷却浴をはずして室温へ温度を上げた。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液及びジエチルエーテルを添加し、攪拌、静置してから有機層を分離した。さらに水層をテトラヒドロフラン/ジエチルエーテル (1/2 容量比) 混合溶媒で抽出し、先の有機層をあわせた。得られた有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。さらに硫酸ナトリウムで乾燥処理を行なった後、溶媒を減圧留去して粗製物を得た。粗製物をテトラヒドロフラン/*n*-ヘキサンで再結晶し、目的物である第 1 世代のボロン酸誘導体 (以下、「G1-B(OH)<sub>2</sub>」と略す) 0.9 g (淡黄色固体) を収率 63% で得た。その構造は <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (測定溶媒: DMSO-d<sub>6</sub>) にて、8.3 ppm 付近にボロン酸の OH プロトンが観測されたこと、およびベンゼン環由来のプロトンとチオフェン環由来のプロトンの積分比が目的構造と一致したことより確認した。

## 【0120】

<Suzuki クロスカップリング反応>

G1-B(OH)<sub>2</sub> (0.9 g, 2.1 当量)、合成実施例 1-1 で得られた 5-(3,5-ジプロモフェニル)-2,2'-ビチオフェン (0.12 g, 1.0 当量)、パラジウム酢酸 (4 mg, 0.06 当量)、トリフェニルホスフィン (14 mg, 0.18 当量) および炭酸ナトリウム (66 mg, 2.1 当量) に、窒素雰囲気下、THF (3 ml) と水 (0.6 ml) を加え、還流下で 8 時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、水 (3 ml) を添加した。得られた反応混合物を塩化メチレンで抽出し、得られた有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー (充填剤: Merck 製 Silicagel 60, 溶離液: 塩化メチレン/n-ヘキサン) により単離精製し、目的物である第 2 世代 dendritic 高分子 0.47 g (淡黄色固体) を収率 52% で得た。その構造は <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (測定溶媒: CDCl<sub>3</sub>) にて、6.7 ppm 付近に観測される窒素原子が 2 つ隣接したベンゼン環プロトン H<sub>a</sub> を基準 (4 H 分) とし、6.9-7.4 ppm 付近および 7.6-7.8 ppm 付近に観測される、ベンゼン環由来のプロトンおよびチオフェン環由来のプロトンの積分比が目的構造と一致したことより確認した。

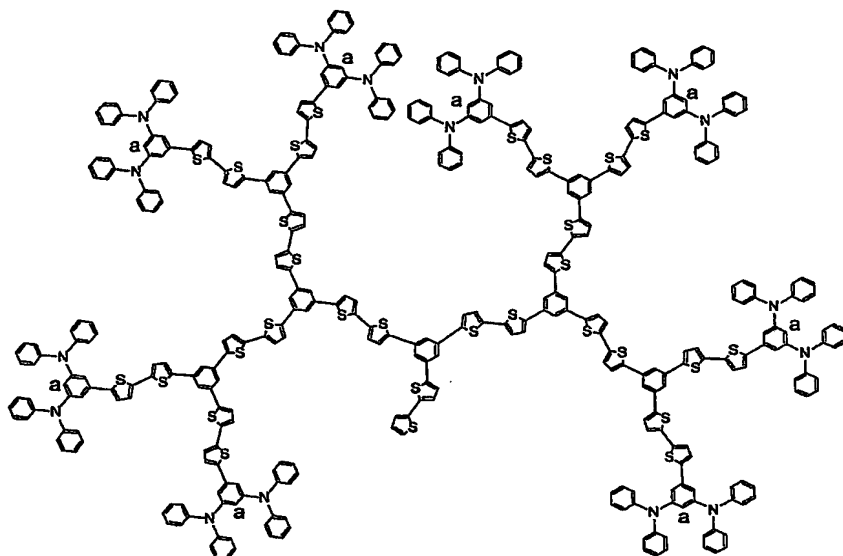
【0121】

(合成実施例 1-6) 下記式で示される第 3 世代 dendritic 高分子の合成

【0122】



## 【化 47】



(構造式中のaは、 $^1\text{H}$  NMRスペクトルで積分値の基準としたプロトンHaの置換位置を示す。)

## 【0123】

合成実施例1-5で得られた第2世代 dendritic 高分子のチオフェン環の $\alpha$ 水素を活性基B(OH)<sub>2</sub>に変換する反応により第2世代 dendritic 高分子のボロン酸誘導体を合成し、次いで合成実施例1-1で得られた5-(3,5-ジプロモフェニル)-2,2'-ビチオフェンとSuzukiクロスカップリング反応を行い、第3世代 dendritic 高分子を合成した。なお、実施例1-5の条件で、第1世代 dendritic 高分子の代わりに第2世代 dendritic 高分子を用いる以外は全て同じ条件で行なった。得られた物質の構造は $^1\text{H}$ -NMRスペクトル(測定溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )にて、6.7 ppm付近に観測される窒素原子が2つ隣接したベンゼン環プロトンHaを基準(8H分)とし、6.9-7.4 ppm付近および7.6-7.8 ppm付近に観測される、ベンゼン環由来のプロトンおよびチオフェン環由来のプロトンの積分比が目的構造と一致したことより確認した。

## 【0124】

## 【発明の効果】

本発明の製造方法は、過剰の原料を必要とせず合成中間体の精製も比較的容易である「Convergent法」を用いるため、欠陥がなく高純度の dendritic 高分子

を効率的に合成することができ、化学分野、医薬分野、電子材料分野などにおいて、種々の高機能材料の創製に有用な高分子材料として期待される、チエニレン構造を有する新規なデンドリック高分子の提供が可能となる。

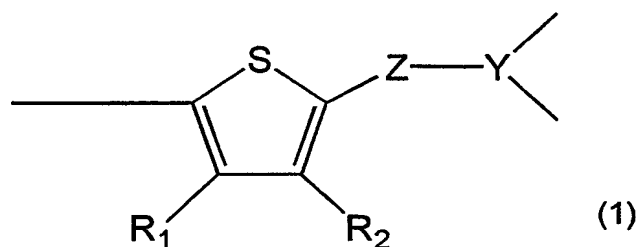
【書類名】 要約書

【要約】

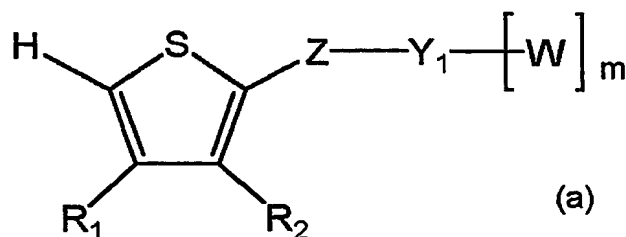
【課題】 効率的かつ高純度なチエニレン構造を含む dendritic 高分子の製造方法を提供する。

【解決手段】 チエニレン構造を含む線状部と置換基を有してもよい 3 価の有機基である分岐部 Y とからなる下記一般式 (1) の繰り返し構造単位を有する dendritic 高分子を製造する dendritic 高分子の製造方法であって、末端部分を構成するチエニレン構造を有する下記化合物 (a) のチオフェン環の  $\alpha$  位水素を活性基  $V_1$  に変換して下記化合物 (b) とする反応工程 1 と、線状部及び分岐部 Y を有すると共に分岐部 Y に 2 つの活性基  $V_2$  を有する下記化合物 (c) と前記化合物 (b) とを反応させて下記化合物 (d) を得る反応工程 2 と、この生成物のチオフェン環の  $\alpha$  位水素を活性基  $V_1$  に変換すると共にこれに下記化合物 (c) を反応させて次世代の dendron を得る反応工程 3 と、この反応工程 3 を必要に応じて繰り返して dendritic 高分子とする工程とを具備することを特徴とする dendritic 高分子の製造方法とする。

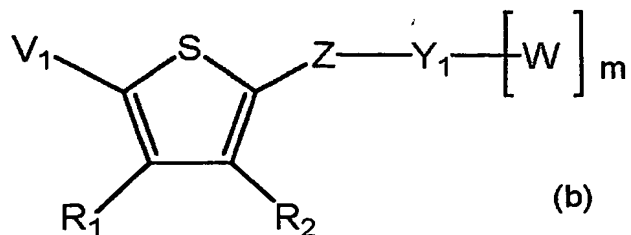
【化 1】



【化 2】

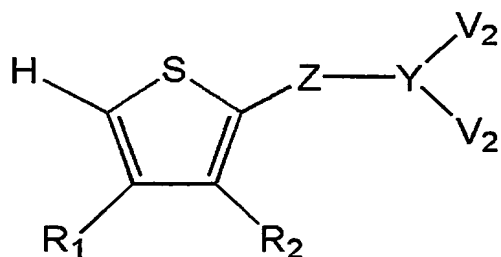


## 【化3】



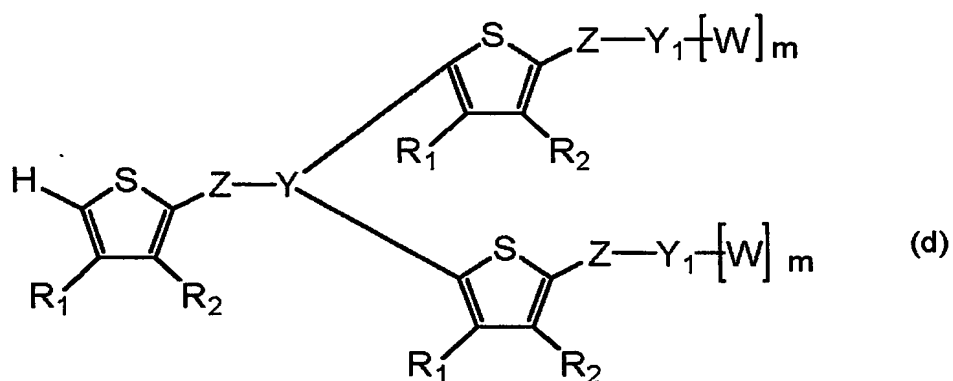
(b)

## 【化4】



(c)

## 【化5】



(d)

(式中  $Z$  は、置換基を有してもよい活性基を含まない 2 価の有機基又は単結合であり、 $R_1$ 、 $R_2$  は、水素、アルキル基及びアルコキシ基から選択される。また、 $Y$  は、置換基を有してもよい 3 価の有機基であり、 $Y_1$  は、 $Y$  と同一又は  $Y$  と同一骨格を有する有機基である。 $W$  は、置換基を有してもよい活性基を含まない 1 価の有機基であり、存在しなくてもよく、 $m$  は 0 又は 1 以上の整数である。

)

## 【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-210221
受付番号	50201058177
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 7月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 7月18日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 1 0 2 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 2 6 9 1 ]

1. 変更新月日

1 9 9 0 年 8 月 5 日

[ 変更新理由 ]

新規登録

住 所

千葉県市川市上妙典 1 6 0 3 番地

氏 名

東洋合成工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**